

Über den Silberkies.

Von **Dr. Gustav Tschermak.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1866.)

Bisher war nur ein einziges Mineral bekannt, in welchem Silber und Eisen mit Schwefel verbunden auftreten. Es ist der Sternbergit Haidinger's, welcher als Seltenheit mit Pyrargyrit, Stephanit, Argentit in Joachimsthal vorkommt und auch zu Johann-Georgenstadt und Schneeberg in Sachsen gefunden wurde. In der letzten Zeit machte jedoch Sartorius v. Waltershausen auf ein anderes zu Joachimsthal vorkommendes Mineral aufmerksam, welches bezüglich der chemischen Zusammensetzung dem Sternbergit sehr nahe stehe, durch Form und Eigenschaften aber davon wesentlich verschieden sei. Er nannte dasselbe Silberkies oder Argentopyrit. Die Krystallform, welche eine sechsseitige Säule mit einer stumpfen sechsseitigen Pyramide darstellt, faßte er nach seinen Messungen als monoklinisch auf, doch waren die Messungsergebnisse etwas schwankend, die chemische Untersuchung, welche er und Wöhler mit der geringen Menge von 22 Mg. anstellten, ergab 26 Pct. Silber, 39 Eisen, das Übrige war Schwefel.

Seither sind nun durch die Bemühungen des Herrn Directors Hörnes mehrere Stufen mit Silberkies aus Joachimsthal an das k. k. Hof-Mineralien Cabinet gelangt. Es zeigte sich beim Vergleich mit den vorhandenen Joachimsthaler Vorkommnissen bald, daß der Silberkies schon vor längerer Zeit beobachtet und als Markasit oder als Magnetkies beschrieben worden. Überdies fand sich das Mineral auch ohne besondere Bezeichnung auf Stufen von Rothgiltigerz in dem ältesten Theile der Sammlung.

Ohne Zweifel hat zuerst Zippe das gegenwärtig als Silberkies bezeichnete Mineral beobachtet und im Jahre 1832 als „Pseudomorphose von Eisenkies nach Sprödglanz erz sowie nach Rothgiltigerz“ angeführt. Es geht nämlich aus Zippe's genauerer Beschreibung,

die zehn Jahre später veröffentlicht wurde, hervor, daß dem genannten Forscher eben solche Stufen vorlagen, wie ich sie jetzt zur Untersuchung erhielt. Damals schon hat Z i p p e die pseudomorphe Natur dieses Vorkommens richtig erkannt. Später (1852 und 1853) beschrieb K e n n g o t t dasselbe Mineral als Begleiter des Pyrrargyrites von Joachimsthal. Er bestimmte dasselbe als Magnetkies. Die bezüglichen Stufen liegen mir vor. Zur selben Zeit fand auch A. E. R e u s s dasselbe Mineral in der Universitätssammlung in Prag und hielt es im Hinblick auf K e n n g o t t's Bestimmung für Magnetkies 1).

Gegenwärtig hat indessen Herr Prof. R e u s s die Identität jenes Minerals mit dem Silberkies erkannt. Zugleich war derselbe so gütig, mir die Stufen von Silberkies, welche sich in der Wiener Universitätssammlung befinden, und welche noch aus Z i p p e's Sammlung herrühren, zur Untersuchung zu überlassen.

Es sind im Ganzen 11 Exemplare, welche der folgenden Beschreibung zu Grunde liegen; fünf davon bilden die neue Einsendung als Silberkies, vier waren als Magnetkies bezeichnet, zwei lagen als Rothgiltigerz in der Universitätssammlung.

Der Silberkies kommt in den Hohlräumen eines grobzelligen Dolomites vor und bildet Drusen, die oft eine halbkugelige oder nierenförmige Gestalt haben, diese sind öfters Endigungen von derbem Markasit (Leberkies). Dies zeigt sich namentlich an der zuerst von K e n n g o t t beschriebenen Stufe, an welcher eine größere Masse von Leberkies mit Pyrrargyrit gemengt, die Grundlage bildet. Die übrigen Begleiter sind Krystalle von Pyrrargyrit, hie und da auch halbkugelige Aggregate und staubige Partien von Arsenik so wie Krystalle von Calcit und Bitterspath.

Der Pyrrargyrit bildet meist ansehnliche Krystalle, die eine sechsseitige Säule und ein sehr stumpfes Rhomboëder zeigen. Zuweilen ist die Endigung von einem Skalenoëder gebildet und an der vorgenannten Stufe kommen die von K e n n g o t t beschriebenen Krystalle von doppelter Bildung vor: breite sechsseitige Säulen, aus welchen ein weniger breites Skalenoëder sich erhebt. Manche Pyrrargyrit-

1) S. v. W a l t e r s h a u s e n, Nachrichten von der kön. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen. Jänner 1866, pag. 9, und Febr. pag. 61. — Z i p p e, Verhandlungen d. Gesellsch. des vaterländ. Museums in Böhmen. 1832, pag. 58 und 1842, pag. 82. — K e n n g o t t, Sitzungsberichte d. k. Akad. zu Wien, Bd. IX, pag. 609 und Bd. X, pag. 183. — A. R e u s s, Lotos 1853, pag. 157.

Krystalle erscheinen angegriffen; sie sind innen hohl. Die Krystalle des Pyrrargyrites finden sich häufig auf den Drusen des Silberkieses aufgewachsen. An zwei Stufen sieht man auf solchem Pyrrargyrit, der auf Silberkies ruht, wiederum sehr kleine Kryställchen von Silberkies aufgewachsen. Es ist somit die erste Bildung des Silberkieses von dem zweiten Absatze zu unterscheiden. Das Arsen erscheint immer stark angegriffen und bildet in den Höhlungen der Stufen öfters lose klappernde Schalen. Es ist eine spätere Bildung als der erste Absatz von Silberkies, doch konnte ich die Bildungszeit nicht genauer ermitteln.

Die Krystalle des Silberkieses haben bis 5 Millim. Länge und 6 Millim. Breite, die größeren zeigen sich stark in die Breite entwickelt, während die meisten sehr dünn erscheinen und nur $\frac{1}{2}$ bis 1 Millim. Breite zeigen.

Sie haben, wie bereits gesagt wurde, die Form einer sechsseitigen Säule mit einer stumpfen sechsseitigen Pyramide als Endigung (Fig. 1). Untergeordnet kommen öfters Abstumpfungen der Säulenkanten und als Seltenheit kleine Flächen vor, die für sich eine sehr spitze verwendete Pyramide geben würden (Fig. 2).

Die Flächen der stumpfen Pyramide sind selten eben, meist horizontal stark gerieft durch beständig sich wiederholende Kanten. Die Pyramide erscheint oft gestört, zu einer unebenen Fläche niedergedrückt oder an der Spitze eingedrückt (Fig. 3). Die Flächen des Prisma sind mehr glatt, doch kommen vertiefte Linien parallel der verticalen Kanten vor, auch zeigt sich zuweilen in der Mitte einer solchen Fläche in derselben Richtung eine Naht und eine feine federartige Streifung (Fig. 4). Man könnte demnach eine Zwillingbildung vermuthen, doch die Erscheinung ist zu wenig constant und deutlich.

Ein physikalischer Unterschied der Säulen- oder der Pyramidenflächen, welcher auf einen rhombischen oder monoklinischen Charakter der als einfach angenommenen Form hinwies, findet sich nicht. Die Drusen des Silberkieses erscheinen an der Oberfläche selten stahlgrau oder speisgelb, meist lebhaft messinggelb, tombackfarbig oder stahlblau angelaufen.

Wenn man einen Krystall, namentlich von den größeren, herunterbricht, erkennt man aus dem Ansehen des Querbruches sogleich, daß man es mit keinem ursprünglichen Mineral zu thun habe. Im Innern erblickt man einen matten gelblichgrauen Kern.

Dieser ist umgeben von einer im Bruche stark glänzenden speisgelben Rinde, welche die Oberfläche des Krystalles bildet. An derselben Druse hat diese Rinde überall heiläufig dieselbe Dicke, so daß die kleinsten Krystalle wenig oder gar keinen grauen Kern zeigen, während bei den großen der Kern überwiegt. An manchen Drusen wiederum ist die Rinde ungemein dünn und die Krystalle bestehen fast nur aus dem grauen Mineral. An einer Stufe zeigt sich ein 5 Millim. langer Krystall, als einer der größten, mitten entzweigebrochen. Er besteht aus der glänzenden Rinde, weiter nach innen aus dem grauen Mineral, im innersten aber aus Pyrargyrit (Fig. 5).

Die angeführten Beobachtungen zeigen, daß der Silberkies kein selbstständiges, kein ursprüngliches Mineral, sondern eine Pseudomorphose sei, die aus mehreren Mineralien besteht.

Da die veränderten Krystalle, welche Silberkies genannt wurden, öfters die Endigung von derbem Leberkies bilden, so könnte man, ohne ins Detail einzugehen, eine Pseudomorphose von Leberkies nach irgend einem in sechsseitigen Säulen krystallisirten Mineral annehmen. Ohne Zweifel ist Zippe auf solche Weise zur Annahme einer Pseudomorphose von Leberkies nach Rothgiltigerz und nach Stephanit gelangt. Ich lasse hier dessen Beschreibung vom Jahre 1842 folgen:

„Prismatischer Eisenkies — Leberkies — (von Joachimsthal).

Die Bestimmung dieser Species beruht auf den Drusen von sehr kleinen, kurz nadelförmigen Krystallen, an welchen, obwohl sie keine nähere Bezeichnung erlauben, doch das prismatische Krystallsystem sich erkennen läßt. Diese Drusen sind mit derben Massen von vollkommen verschwindender Zusammensetzung und ebenem Bruche verbunden. Ferner finden sich nierenförmige Gestalten mit glatter Oberfläche von denselben Verhältnissen der Zusammensetzung, endlich Pseudomorphosen *a)* nach Krystallen von Rothgiltigerz gebildet, sie sind meistens klein und oft so nett, daß sie äußerlich das Aussehen von wesentlichen Krystallen besitzen, einige derselben aber sind hohl, zeigen mitunter noch Reste des zerstörten Rothgiltigerzes und deutlich die Verhältnisse der Zusammensetzung; *b)* nach tafelförmigen Krystallen von prismatischem Melanglanz. Die Varietäten dieses Eisenkieses sind fast stets Begleiter von lichtem Rothgiltigerz. Oft sitzen die Krystalle dieses Mineralen auf den Drusenhöhlungen der

derben Massen des Kieses, die nierenförmigen Gestalten haben gewöhnlich einen Kern von Rothgiltigerz, über welchem sie sich gebildet haben. Die Pseudomorphosen bilden zuweilen Drusen von halbkugelig oder nierenförmiger Gestalt, in welchen mitunter auch Krystalle von Rothgiltigerz, wie es scheint als gleichzeitige Bildung, erscheinen, welche in ihrer Gestalt mit der des Eisenkieses übereinkommen. Die Farbe dieser Pseudomorphosen ist dunkel speisgelb, mitunter sind sie lebhaft bunt angelaufen“.

Aus dem Angeführten schließe ich in Übereinstimmung mit Herrn Prof. Reuss, daß Zippe die kleinen dünnen Krystalle des Silberkieses für Markasit, die größeren von scharfer Ausbildung für Pseudomorphosen nach Pyrargyrit, die großen breiten Krystalle aber für Pseudomorphosen nach Stephanit gehalten habe.

Es läßt sich indessen keine Pseudomorphosenbildung nach Pyrargyrit annehmen, weil die Silberkies genannten Pseudomorphosen auch auf frischen Pyrargyritkrystallen aufsitzend gefunden werden, welche letzteren in diesem Falle verändert sein müßten. Daß auch keine Pseudomorphose nach Stephanit vorliege, zeigen die sogleich anzuführenden Messungen.

Ich machte den Versuch, die Form der veränderten Krystalle genauer zu bestimmen, kam jedoch eben so wie Sartorius v. Waltershausen zu schwankenden Resultaten, wie sie freilich bei einer Pseudomorphose nicht anders zu erwarten sind. Die Prismenflächen gestatten noch eher eine annähernde Messung als die Pyramidenflächen, welche selten glatt erscheinen. Ich gebe stets das Mittel aus mehreren Messungen, die bei den Prismenflächen bis 15 Minuten, bei den Pyramidenflächen bis auf 30 Minuten differiren.

Die sechs Säulenflächen sind mit d, e, f, g, h, i , die Pyramidenflächen mit l, m, n, o, p, q , die Abstumpfungen der Säulenkanten mit r, s, t, u , die kleinen Pyramidenflächen mit x und x' bezeichnet (Fig. 6).

An einem Krystall wurden bestimmt die Normalen der Flächen

$de = 59^{\circ} 15'$	$dr = 17^{\circ} 49'$	$dl = 62^{\circ} 0'$
$ef = 59^{\circ} 58'$	$du = 18^{\circ} 30'$	
$fg = 60^{\circ} 2'$	$gt = 17^{\circ} 15'$	
$gh = 60^{\circ} 21'$	$re = 41^{\circ} 26'$	
$hi = 60^{\circ} 42'$	$ui = 41^{\circ} 38'$	
$di = 60^{\circ} 8'$	$th = 42^{\circ} 15'$	

an einem zweiten Krystall für die aufeinander folgenden Prismenkanten:

$$\begin{aligned} & 59^{\circ} 30' \\ & 60^{\circ} 49' \\ & 59^{\circ} 50' \\ & 59^{\circ} 55' \\ & 61^{\circ} 9' \\ & 59^{\circ} 10'. \end{aligned}$$

An einem dritten und einem vierten Krystall, an welchem die Pyramidenflächen besser ausgebildet waren, konnten mehrere Winkel bestimmt werden, deren Werthe sich jedoch nicht mit einander in Beziehung bringen lassen, weil die Identität der Flächen zweier Krystalle im vorliegenden Falle nicht constatirt werden kann. Wenn daher dieselben Buchstaben wie bei dem ersten Krystall angewendet werden, so hat dies nicht den Sinn einer Gleichstellung der bezeichneten Flächen:

Dritter Krystall.			Vierter Krystall.	
$dl = 62^{\circ} 25'$	$lo = 58^{\circ} 0'$		$dl = 61^{\circ} 30'$	
$em = 61^{\circ} 15'$	$mp = 58^{\circ} 45'$		$iq = 62^{\circ} 0'$	
$lm = 28^{\circ} 0'$			$hp = 62^{\circ} 8'$	

Es ließ sich an seinem fünften Krystall auch die Lage der kleinen Flächen x annähernd bestimmen. Die Säulenflächen d und i waren nicht sehr eben.

$$\begin{aligned} du &= 18^{\circ} 0' & dx &= 33^{\circ} 0' & xv' &= 25^{\circ} 30' \\ & & ix &= 32^{\circ} 0' & & \end{aligned}$$

Das Schwankende dieser Messungen und der Bestimmungen von Sartorius gestatten keine sichere Bestimmung des Krystallsystems, dies um so weniger, als über die vermuthliche Zwillingungsverwachsung nichts entschieden ist. Denkt man sich die Krystalle als einfache hexagonale Formen, so hätte man außer dem Prisma ∞P und der Pyramide P , welche eine Mittelkante von circa 56° hat, noch das hemiëdrisch ausgebildete Prisma $\infty P_{\frac{2}{3}}$ und die verwendete Pyramide $9P2$. Für das monoklinische System sprechen manche Messungen.

Da eine Pseudomorphose vorliegt, so entsteht jetzt die Frage, welchem der bekannten Mineralien die eben geschilderte Form angehöre. Ich muß gestehen, daß es mir nicht gelungen ist, diese Form mit der irgend eines bekannten Mineralen, aus welchem diese eigenthümliche Bildung plausibler Weise hervorging, in Einklang zu bringen.

Mit einigem Zwange könnte man wohl zum Ziele kommen, doch hätte dies keinen Werth. Ich möchte daher vorläufig nur so viel festhalten, daß der Silberkies eine Pseudomorphose nach einem nicht näher bekannten Mineral sei.

Was die Mineralien anbelangt, aus welchen die Pseudomorphose besteht, hat man im Allgemeinen zu unterscheiden: 1. die dichte, im Bruche stark glänzende speisgelbe Rinde, sie hat meistens Kalkspathhärte; 2. den feinporösen gelblichgrauen Kern, von ungefähr Apatithärte, der nach der mineralogischen Bestimmung aus Schwefelkies (Leberkies) besteht; 3. den Pyrrargyrit, welcher in den größten Pseudomorphosen im Centrum auftritt und in den derben Leberkiesmassen eingemengt vorkommt.

Es war mir nicht möglich, größere Mengen von Rinde für eine Analyse rein zu erhalten. Ich konnte bloß die kleine Quantität von 50 Mg. auf Silber prüfen, welche 28 Pct. ergab. Eine zweite Partie von 822 Mg., welche ich untersuchte, bestand zum größten Theil aus der Substanz der Rinde, doch war schon etwas von dem gelblichgrauen Mineral beigemengt. Die erhaltenen Resultate stehen unter *b*. Eine dritte Partie von 304 Mg. bestand vorwiegend aus dem gelblichgrauen Mineral und enthielt weniger von der Rinde, die gefundene Zusammensetzung ist unter *c* angeführt. Ich fand für *b* das Eigengewicht 4·3, für *c* dasselbe zu 4·5, doch sind die Zahlen etwas zu niedrig, weil ich mit Stückchen operiren mußte, also die Porosität der Pseudomorphose ins Spiel kommt. Die Analysen, welche sich natürlicher Weise bloß auf eine bestimmte Druse beziehen, ergaben:

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
Schwefel	38·1	42·0
Eisen	41·4	48·4
Silber	28·0	20·3	9·3
		<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
		99·8	99·7

außerdem fanden sich Spuren von Arsen und Antimon.

Daraus läßt sich die Zusammensetzung der Rinde berechnen. Aus *b* und *c* ergibt sich nämlich für die Zunahme von 11 Pet. Silber eine Abnahme von 7 Pet. Eisen und 3·9 Schwefel. Der Zunahme des Silbers von 9·3—28 Pet., also um 18·7 Pet. entsprechen die Abnahmen von 11·9 und 6·6 Pet. für Eisen und Schwefel, demnach hat man für die Zusammensetzung der Rinde:

	$\overbrace{\hspace{2cm}}^a$
Schwefel	35·5
Eisen	36·5
Silber	28·0.

Da die Rinde nicht an allen Drusen von derselben Beschaffenheit, bald etwas heller gefärbt und härter, bald etwas dunkler gefärbt und weicher erscheint, so halte ich dafür, daß sie nicht von einem einfachen Mineral, sondern von einem Gemenge gebildet werde.

Nach meinen Löthrohrversuchen enthält der gelblichgraue Kern der Pseudomorphose äußerst wenig Silber. Er besteht fast nur aus Eisen und Schwefel. Es läßt sich also die Zusammensetzung desselben nach der früher befolgten Methode aus *b* und *c* berechnen, wenn man die Abnahme des Silbergehaltes auf 0 voraussetzt, so erhält man für den Kern:

	$\overbrace{\hspace{2cm}}^d$
Schwefel	45·5
Eisen	54·4.

Dies entspricht der Formel Fe_2S_3 , doch kann nicht behauptet werden, daß der Kern von einem einfachen Mineral gebildet werde, um so weniger, als die derbe Masse, aus welcher sich die Silberkiesdrusen erheben, nach meiner Untersuchung an einer Stufe aus Eisensulfid FeS_2 besteht. Ich erhielt nämlich dem entsprechend für die derbe Masse (Leberkies) $s = 4·88$.

Schwefel	52·6
Arsen und Antimon . .	Spuren
Silber	0·4
Eisen (Verlust)	47·0.

Der gelblich graue Kern besteht demnach wahrscheinlich aus einem Gemenge von Eisenkies und Magnetkies Die Rinde enthält

wohl überdies noch Silberglanz. Wenn man nämlich nach der angegebenen Methode unter der Voraussetzung rechnet, daß der Eisengehalt 0 wird, so erhält man für das Übrige die Zusammensetzung 15 Schwefel, auf 85 Silber, was dem Silberglanz entspricht.

Aus den angeführten Beobachtungen ist also zu schließen, daß die Pseudomorphose im Ganzen aus Argentit, Pyrrhotin, Markasit, Pyrrargyrit bestehe, welche darin zonenweise vertheilt sind.

Die stattgefundene Veränderung möchte ich so deuten, daß ein Mineral, welches die Bestandtheile des Pyrrargyrites enthielt, verändert und dessen Substanz durch Eisensulfid verdrängt wurde, während sich Pyrrargyrit bildete, der zum Theil von dem Leberkies umschlossen, theils in Krystallen auf den veränderten Drusen abgesetzt ward. Erst bei einer späteren Veränderung, welche auch die Pyrrargyritkrystalle (die, wie gesagt, zum Theile hohl sind) betraf, wurde die Rinde der Pseudomorphosen mit Schwefelsilber imprägnirt.

Die vorliegende Arbeit hat meist negative Resultate ergeben. Es hat sich gezeigt, daß der Silberkies kein selbstständig neues Mineral, sondern eine Pseudomorphose nach einem nicht näher bekannten Mineral sei, daß die Pseudomorphose aus Markasit, Pyrrargyrit und höchst wahrscheinlich aus Argentit und Pyrrhotin zusammengesetzt sei; ferner daß die von Zippe angegebenen Pseudomorphosen von Leberkies nach Pyrrargyrit und Stephanit höchst wahrscheinlich keine solchen, sondern eben Silberkies gewesen, endlich daß die früheren Angaben des Vorkommens von Pyrrhotin im Joachimsthal nicht richtig seien.
